

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-183829

(43)Date of publication of application : 06.07.2001

(51)Int.Cl. G03F 7/032
G02B 5/20
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/075

(21)Application number : 11-369418

(22)Date of filing : 27.12.1999

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(72)Inventor : YAMAZAKI KOJI
KOBAYASHI YUJI
KIMURA YOICHI
YOKOCHI SEIGO
OKAZAKI TETSUYA
HARUHARA SEIJI

(54) COLORED IMAGE FORMING MATERIAL, PHOTSENSITIVE FLUID USING SAME,
PHOTSENSITIVE ELEMENT, METHOD FOR PRODUCING COLOR FILTER AND COLOR FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a colored image forming material having enhanced adhesion to a substrate in spite of a dispersed pigment and having good photosensitivity independently of the environment in exposure, a photosensitive fluid using the material, a photosensitive element, a method for producing a color filter and a color filter.

SOLUTION: A film of a colored image forming material containing (a) a resin having an acid value of 20-300 and a weight average molecular weight of 1,500-200,000, (b) a pigment, (c) a monomer containing two or more photopolymerizable unsaturated bonds in one molecule, (d) a photoinitiator and (e) a silane coupling agent having at least one methacryloxypropyl group bonded to Si and at least three methoxy groups bonded to Si in one molecule and a silane coupling agent containing dimethyldimethoxysilane or trimethyltrimethoxysilane is formed on a substrate and imagewise irradiated with active light, the exposed part is photo-cured and the unexposed part is removed by development. These steps are repeatedly carried out using colored image forming materials having different plural colors to form pixels and the objective color filter is produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-183829

(P2001-183829A)

(43)公開日 平成13年7月6日(2001.7.6)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/032		G 0 3 F 7/032	2 H 0 2 5
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1 2 H 0 4 8
G 0 3 F 7/004	5 0 5	G 0 3 F 7/004	5 0 5
7/027	5 0 2	7/027	5 0 2
7/075	5 0 1	7/075	5 0 1
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)			

(21)出願番号 特願平11-369418

(22)出願日 平成11年12月27日(1999.12.27)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 山崎 浩二

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井事業所内

(72)発明者 小林 雄二

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井事業所内

(74)代理人 100086494

弁理士 穂高 哲夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 着色画像形成材料、これを用いた感光液、感光性エレメント、カラーフィルターの製造法及びカラーフィルター

(57)【要約】

【課題】 顔料を分散した感光材料の問題点である基板への密着性を著しく向上させ、しかも、露光時の環境に影響を受けず、良好な感光性を有する着色画像形成材料、これを用いた感光液、感光性エレメント、カラーフィルターの製造法及びカラーフィルターを提供する。

【解決手段】 (a)酸価が20~300で重量平均分子量が1,500~200,000である樹脂、(b)顔料、(c)光重合性不飽和結合を分子内に2つ以上含有するモノマー、(d)光開始剤及び(e)分子内にケイ素原子に結合したメタクリロキシプロピル基少なくとも1個及びケイ素原子に結合したメトキシ基少なくとも3個を有するシランカップリング剤とジメチルジメトキシシラン又はトリメチルメトキシシランを含有するシランカップリング剤を含んでなる着色画像形成材料の膜を基板上に形成し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去する工程を、異なった複数の色の着色画像形成材料について繰り返す行い、画素を形成するカラーフィルターの製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 酸価が20～300で重量平均分子量が1,500～200,000である樹脂、(b) 顔料、(c) 光重合性不飽和結合を分子内に2つ以上含有するモノマー、(d) 光開始剤及び(e) 分子内にケイ素原子に結合したメタクリロキシプロピル基少なくとも1個及びケイ素原子に結合したメトキシ基少なくとも3個を有するシランカップリング剤とジメチルジメトキシシラン又はトリメチルメトキシシランを含有するシランカップリング剤を含んでなる着色画像形成材料。

【請求項2】 請求項1記載の着色画像形成材料と有機溶剤を含む感光液。

【請求項3】 請求項1記載の着色画像形成材料を含む層及び支持体フィルムを有する感光性エレメント。

【請求項4】 さらに、剥離可能なカバーフィルムを着色画像形成材料を含む層の上に積層してなる請求項3記載の感光性エレメント。

【請求項5】 請求項1記載の着色画像形成材料の膜を基板上に形成し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去する工程を、異なった複数の色の着色画像形成材料について繰り返す行い、画素を形成することを特徴とするカラーフィルターの製造法。

【請求項6】 異なった複数の色が、赤、緑及び青である請求項5記載のカラーフィルターの製造法。

【請求項7】 請求項5又は6記載の製造法により製造されたカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、着色画像形成材料、これを用いた感光液、感光性エレメント、カラーフィルターの製造法及びカラーフィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、液晶表示デバイス、センサー及び色分解デバイス等にカラーフィルターが多用されている。このカラーフィルターの製造法として、従来は、染色可能な樹脂、例えば天然のゼラチンやカゼインをパターンニングし、そこに、主に染料を用いて染色し、画素を得るという方法がとられていた。しかし、この方法で得た画素は、材料からの制約で、耐熱性、耐光性が低いという問題があった。

【0003】そこで、最近、耐熱性及び耐光性を改良する目的で、顔料を分散した感光材料を用いる方法が注目され、多くの検討が行われるようになった。この方法によれば、製法も簡略化され、得られたカラーフィルターも安定で、寿命の長いものになることが知られている。

【0004】しかし一方、基板上に画素を形成する際に、顔料を含んだ感光性の膜の基板への密着性が低いために、現像時に画素が剥離するという問題があった。そこで、従来から、シランカップリング剤を組成物に添加

して密着性の向上を図ってきたが、一般的なシランカップリング剤を単独で用いた場合、安定性が低く、特に高湿度下での露光では、効力を失い、画像パターンが得られないことが知られていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、顔料を分散した感光材料の問題点である基板への密着性を著しく向上させ、しかも、露光時の環境に影響を受けず、良好な感光性を有する着色画像形成材料、これを用いた感光液、感光性エレメント、カラーフィルターの製造法及びカラーフィルターを提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、特定のシランカップリング剤を組み合わせて用いることにより、基板への感光材料の密着性を向上させ、かつ、その効力を長期に渡って持続させられることを見出し、本発明に至った。

【0007】すなわち、本発明は、(a) 酸価が20～300で重量平均分子量が1,500～200,000である樹脂、(b) 顔料、(c) 光重合性不飽和結合を分子内に2つ以上含有するモノマー、(d) 光開始剤及び(e) 分子内にケイ素原子に結合したメタクリロキシプロピル基少なくとも1個及びケイ素原子に結合したメトキシ基少なくとも3個を有するシランカップリング剤とジメチルジメトキシシラン又はトリメチルメトキシシランを含有するシランカップリング剤を含んでなる着色画像形成材料に関する。

【0008】また本発明は、前記の着色画像形成材料と有機溶剤を含む感光液に関する。

【0009】また本発明は、前記の着色画像形成材料を含む層及び支持体フィルムを有する感光性エレメントに関する。

【0010】また本発明は、さらに、剥離可能なカバーフィルムを着色画像形成材料を含む層の上に積層してなる前記の感光性エレメントに関する。

【0011】また本発明は、前記の着色画像形成材料の膜を基板上に形成し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去する工程を、異なった複数の色の着色画像形成材料について繰り返す行い、画素を形成することを特徴とするカラーフィルターの製造法に関する。

【0012】また本発明は、異なった複数の色が、赤、緑及び青である前記のカラーフィルターの製造法に関する。

【0013】また本発明は、前記の製造法により製造されたカラーフィルターに関する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。

【0015】本発明に用いられる(a)成分である酸価が20～300で分子量が1,500～200,000

である樹脂は、酸価及び分子量がこの範囲に入っていれば特に制限はないが、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有重合性モノマーとメチルメタクリレート、ブチルアクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル、スチレン等の重合性モノマーとの共重合体が代表的なものとして挙げられる。また、（a）成分の樹脂としては、光重合性不飽和結合を有するものを使用してもよい。このような樹脂の好ましい例としては、高酸価のカルボキシル基含有樹脂にグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有不飽和化合物やアリルアルコール、2-ヒドロキシアクリレート、2-ヒドロキシメタクリレート等の不飽和アルコールを反応させた樹脂、水酸基を有するカルボキシル基含有樹脂に遊離イソシアネート基含有不飽和化合物を反応させた樹脂、エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸との付加反応物に多塩基酸無水物を反応させた樹脂、共役ジエン重合体や共役ジエン共重合体と不飽和ジカルボン酸無水物との付加反応物に水酸基含有重合性モノマーを反応させた樹脂等が代表的な樹脂として挙げられる。

【0016】（a）成分の樹脂の酸価は20～300、好ましくは40～200、より好ましくは60～150の範囲とされる。酸価が20未満では、アルカリ現像性が低下し、また、300を超えると画像パターンの形状が不鮮明となる。

【0017】また、（a）成分の樹脂の重量平均分子量は1,500～200,000、好ましくは5,000～100,000、より好ましくは、10,000～50,000の範囲とされる。重量平均分子量が1,500未満では、顔料の分散安定性が乏しくなり、また、200,000を超えると、感光液にしたときの粘度が高くなり、スピンコートする際の塗布性が低下する。

【0018】なお、ここで重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算した値である。

【0019】（a）成分の樹脂の使用量は、（a）成分、（b）成分、（c）成分、（d）成分及び（e）成分の総量に対して、10～85重量%とすることが好ましく、20～60重量%とすることがより好ましく、25～50重量%とすることが特に好ましい。この使用量が10重量%未満では、顔料の分散安定性が低下する傾向があり、85重量%を超えると、感光液にしたときの粘度が高くなり、スピンコートする際の塗布性が低下する傾向がある。

【0020】次に、（b）成分の顔料について説明する。顔料には無機顔料と有機顔料があり、いずれも使用することができるが、色調の豊富さ等から黒色のカーボンプラック（無機顔料）と有機顔料が好ましい。有機顔料としては、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、インジゴ系、アントラキノン系、ペリレン系、キナクリドン

系、メチン・アゾメチン系、イソインドリノン系等が挙げられる。

【0021】本発明の着色画像形成材料をカラーフィルターの製造に使用する場合には、赤、緑、青、黒色等の着色画像に適した各顔料系が用いられる。

【0022】赤色の着色画像としては、単一の赤色顔料系を用いてもよいし、黄色顔料系を赤色顔料系に混合して調色を行ってもよい。

【0023】赤色顔料系としては、例えば、カラーインデックス名で、ピグメントレッド9、123、155、168、177、180、217、220、224等が挙げられる。

【0024】また、黄色顔料系としては、例えば、カラーインデックス名で、ピグメントイエロー20、24、83、93、109、110、117、125、139、147、154等が挙げられる。

【0025】これらの赤色顔料系及び黄色顔料系は、それぞれ2種以上を混合して用いることもできる。なお、赤色顔料系と黄色顔料系を混合して用いる場合には、黄色顔料系は赤色顔料系と黄色顔料系の総量100重量部に対して、50重量部以下で用いることが好ましい。

【0026】緑色の着色画像としては、単一の緑色顔料系を用いてもよいし、上記の黄色顔料系を緑色顔料系に混合して調色を行ってもよい。

【0027】緑色顔料系としては、例えば、カラーインデックス名で、ピグメントグリーン7、36、37等が挙げられる。

【0028】これらの緑色顔料系及び黄色顔料系は、それぞれ2種以上を混合して用いることもできる。なお、緑色顔料系と黄色顔料系を混合して用いる場合には、黄色顔料系は緑色顔料系と黄色顔料系の総量100重量部に対して、50重量部以下で用いることが好ましい。

【0029】青色の着色画像としては、単一の青色顔料系を用いてもよいし、紫色顔料系を青色顔料系に混合して調色を行ってもよい。

【0030】青色顔料系としては、例えば、カラーインデックス名で、ピグメントブルー15、15:3、15:4、15:6、22、60等が挙げられる。

【0031】また、紫色顔料系としては、例えば、カラーインデックス名で、ピグメントバイオレット19、23、29、37、50等が挙げられる。

【0032】これらの青色顔料系及び紫色顔料系は、それぞれ2種以上を混合して用いることもできる。なお、青色顔料系と紫色顔料系を混合して用いる場合には、紫色顔料系は青色顔料系と紫色顔料系の総量100重量部に対して、50重量部以下で用いることが好ましい。

【0033】黒色の着色画像としては、例えば、カーボンプラック、チタンカーボン、黒鉄、二酸化マンガン等の黒色顔料系が用いられる。

【0034】本発明における（b）成分の顔料の使用量

は、(a)成分、(b)成分、(c)成分、(d)成分及び(e)成分の総量に対して、5〜50重量%とすることが好ましく、10〜40重量%とすることがより好ましく、15〜30重量%とすることが特に好ましい。この使用量が5重量%未満では画像の色濃度が低くなる傾向があり、また、50重量%を超えると、光感度が低下する傾向がある。

【0035】本発明における(c)成分の光重合性不飽和結合を分子内に2つ以上有するモノマーとしては、例えば、EO変性ビスフェノールAジアクリレート(ここで、EOはエチレンオキシドを意味する。以下も同じ)、ECH変性ビスフェノールAジアクリレート(ここで、ECHはエピクロロヒドリンを意味する。以下も同じ)、ビスフェノールAジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、EO変性リン酸ジアクリレート、ECH変性フタル酸ジアクリレート、ポリエチレングリコール400ジアクリレート、ポリプロピレングリコール400ジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ECH変性1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、EO変性リン酸トリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート(ここで、POはプロピレンオキシドを意味する。以下も同じ)、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等が挙げられる。これらのモノマーは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0036】本発明における(c)成分のモノマーの使用量は、(a)成分、(b)成分、(c)成分、(d)成分及び(e)成分の総量に対して、2〜50重量%とすることが好ましく、5〜40重量%とすることがより好ましく、10〜30重量%とすることが特に好ましい。モノマーの使用量が2重量%未満では、光感度が低い傾向があり、50重量%を超えると、顔料の分散安定性が低下する傾向がある。

【0037】本発明における(d)成分の光開始剤としては、特に制限はなく、例えば、ベンゾフェノン、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、ベンジル、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、ベンズイン、ベンズインメチルエーテル、ベンズインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、チオキサントン、2-クロ

ロチオキサントン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、 α -ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2, 3-ジクロロアントラキノン、3-クロル-2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1, 4-ナフトキノ、9, 10-フェナントラキノン、1, 2-ベンゾアントラキノン、1, 4-ジメチルアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2-(α -クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等が挙げられる。これらの光開始剤は単独で又は2種類以上を組み合わせて用いられる。

【0038】本発明における(d)成分の光開始剤の使用量は、(a)成分、(b)成分、(c)成分、(d)成分及び(e)成分の総量に対して、0.01〜20重量%とすることが好ましく、2〜15重量%とすることがより好ましく、5〜10重量%とすることが特に好ましい。この使用量が0.01重量%未満では、光感度が低くなる傾向があり、また、20重量%を超えると、密着性が低下する傾向がある。

【0039】本発明における(e)成分であるシランカップリング剤(以下、シランカップリング剤(e)と呼ぶことがある)は、基板への密着性を向上させるために、分子内にケイ素原子に結合したメタクリロキシプロピル基少なくとも1個及びケイ素原子に結合したメトキシ基少なくとも3個を有するシランカップリング剤(以下、シランカップリング剤(a)と呼ぶことがある)とジメチルジメトキシシラン又はトリメチルメトキシシランを組み合わせて含有することが特徴である。

【0040】分子内にケイ素原子に結合したメタクリロキシプロピル基少なくとも1個及びケイ素原子に結合したメトキシ基少なくとも3個を有するシランカップリング剤(シランカップリング剤(a))としては、例えば、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。また、シランカップリング剤(a)以外のシランカップリング剤(以下、シランカップリング剤(b)と呼ぶことがある)を添加して用いることができる。そのようなものとしては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いられる。

【0041】本発明における(e)成分(シランカップ

リング剤 (a) 以外のシランカップリング剤 (b) を並用する場合は、それも含めて) の使用量は、(a) 成分、(b) 成分、(c) 成分、(d) 成分及び (e) 成分の総量に対し、0.2~20重量%とすることが好ましく、0.5~15重量%とすることが、より好ましく、1.0~10重量%とすることが特に好ましい。この使用量が、0.2重量%未満では、密着性向上の効果が不十分となる傾向があり、また、20重量%を超えると着色画像形成の際に未露光部の膜が剥離せずに、良好な画像パターンが得られなくなる傾向がある。

【0042】シランカップリング剤 (a) 以外のシランカップリング剤 (b) を並用する場合、シランカップリング剤 (a) とジメチルジメトキシシラン又はトリメチルメトキシシランの合計使用量は、(e) 成分の総量に対し、75重量%以上とすることが好ましく、85重量%以上とすることがより好ましく、90重量%以上とすることが特に好ましい。この使用量が、75重量%未満では、密着性が不十分となる傾向がある。

【0043】本発明における (e) 成分のシランカップリング剤 (e) 中の、シランカップリング剤 (a) とジメチルジメトキシシラン又はトリメチルメトキシシランの併用比率 (重量比) は、15:85~80:20とすることが好ましく、25:75~70:30とすることがより好ましく、40:60~60:40とすることが特に好ましい。この併用比率がこの範囲を外れるとシランカップリング剤の併用効果がなくなり、密着性が不十分となる傾向がある。

【0044】本発明の着色画像形成材料には、暗反応を抑制するためのハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、 α -ブチルカテコール等の熱重合禁止剤、膜の平滑性を向上させるためのフッ素系、シリコン系、炭化水素系等の界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の各種添加剤を必要に応じて適宜使用することができる。

【0045】本発明の着色画像形成材料は、適当な有機溶剤を加えて感光液とし、これを基板に直接塗布するか、もしくはいったん、支持体に塗布したのち基板にラミネートするなどして、基板上に膜として形成される。その後、露光、現像を行い、目的の画像パターンを得ることができる。

【0046】次に、本発明の着色画像形成材料を感光液とする方法について以下に説明する。

【0047】まず (b) 成分の顔料を分散させる必要がある。この方法としては通常、(a) 成分の樹脂及び (b) 成分の顔料を有機溶剤と混合し、この混合物を超音波分散機、三本ロール、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、ホモジナイザー、ニーダー等の分散/混練装置を用いて行うことができる。

【0048】このときに用いる有機溶剤としては特に制限はなく、例えば、ケトン系、セロソルブ系、アルコー

ル系、芳香族系等が挙げられる。具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、 n -ブチルアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル等の有機溶剤が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0049】このとき、ポリカルボン酸型高分子活性剤、ポリスルホン酸型高分子活性剤等のアニオン系顔料分散剤、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン系顔料分散剤などの顔料分散剤、アントラキノン系、ペリレン系、フタロシアニン系、キナクリドン系等の有機色素にカルボキシル基、スルホン酸塩基、カルボン酸アミド基、水酸基等の置換基を導入した有機色素の誘導体などを加えると、顔料の分散性や分散安定性が良好になり好ましい。

【0050】これら顔料分散剤や有機色素の誘導体は、顔料100重量部に対して50重量部以下で用いることが好ましい。50重量部を超えると色度がずれる傾向がある。

【0051】また、顔料分散処理に際して、(c) 成分、(d) 成分及び (e) 成分を分散処理前に加えてもよく、顔料分散処理後に加えてもよい。

【0052】(a) 成分の樹脂は、その全量を分散処理時に顔料と共に用いてもよく、樹脂の一部を分散処理後に加えてもよい。ただし、樹脂は顔料100重量部に対して、分散処理時に少なくとも20重量部以上用いることが好ましい。20重量部未満では顔料の分散安定性が低下する傾向がある。

【0053】同様に有機溶剤も顔料の分散処理時に全量用いてもよく、有機溶剤の一部を分散処理後に加えてもよい。ただし、有機溶剤は分散処理時の顔料及び樹脂の全量100重量部に対して、分散処理時に、少なくとも100重量部以上用いることが好ましい。100重量部未満では、分散処理時の粘度が高すぎて、特にボールミル、サンドミル、ビーズミル等で分散処理する場合には

分散処理が困難になる可能性がある。

【0054】また、有機溶剤は、感光液中の(a)成分、(b)成分、(c)成分、(d)成分及び(e)成分を含む全固形分が5〜40重量%の範囲になるよう利用されることが好ましい。

【0055】次にこのようにして得られた感光液を基板に直接塗布する場合には、例えば、ロールコーター塗布、スピンコーター塗布、スプレー塗布、ホエーラー塗布、ディップコーター塗布、カーテンフローコーター塗布、ワイヤーバーコーター塗布、グラビアコーター塗布、エアナイフコーター塗布などにより行われる。この際に用いる基板としては、用途により選択されるが、例えば、白板ガラス、青板ガラス、シリカコート青板ガラス等の透明ガラス基板、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂等の合成樹脂製シート、フィルム又は基板、アルミニウム板、銅板、ニッケル板、ステンレス板等の金属基板、その他セラミック基板、光電変換素子を有する半導体基板などが挙げられる。

【0056】塗布後、通常、50〜130℃の温度で1〜30分間乾燥して着色画像形成材料の膜を得ることができる。

【0057】一方、感光液を基板に直接塗布せずに、いったん支持体上に塗布乾燥し、着色画像形成材料を含む層(この層の厚さは、通常0.1〜300μm、好ましくは0.2〜30μm、より好ましくは0.2〜5μmである)を形成して感光性エレメントとし、これを基板にラミネートするなどして、基板表面に膜として形成することもできる。支持体に感光液を塗布する方法としては、ナイフコーター塗布、グラビアコーター塗布、ロールコーター塗布、スプレーコーター塗布等で行うことができる。この際に用いられる支持体としては、例えば、ポリエステルフィルム、ポリアミドイミドフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム等のフィルムが挙げられる。塗布したのち、上記と同様に、通常、50〜130℃の温度で1〜30分間乾燥して膜を得ることができる。更に膜の表面に塵が付着するのを防ぐ等の目的で、膜の表面に剥離可能なカバーフィルムを積層することが望ましい。

【0058】剥離可能なカバーフィルムとしては、例えば、ポリエチレンフィルム、テフロンフィルム、ポリプロピレンフィルム、表面処理した紙等があり、カバーフィルムを剥離するときに膜と支持体との接着力よりも膜とカバーフィルムとの接着力がより小さいものであればよい。

【0059】このようにして得られた感光性エレメントを基板上にラミネートする方法としては、基板と本発明の着色画像形成材料を含む層を重ね合わせながら、加熱圧着することが好ましい。この場合、雰囲気は常圧でも減圧下でもよい。

【0060】このようにして基板表面に形成した本発明の着色画像形成材料を含む膜の厚みは、用途によって適宜定まるが、通常、0.1〜300μmの範囲とすることが好ましい。また、カラーフィルターに用いる場合には、通常、0.2〜5μmの範囲とすることが好ましい。

【0061】次に、画像パターンを形成する方法について説明する。上記の方法で得られた基板の膜に、活性光線を画像状に照射し、露光部の膜を硬化させる。この際、感光性エレメントを用いて膜を形成した場合には、支持体をつけたまま上から露光してもよく、いったん支持体を剥離したのち露光してもよい。また、基板に直接感光液を塗布して膜を形成した場合でも、その膜の表面にポリビニルアルコール等の酸素遮断膜を0.5〜30μmの厚みで形成した後、その上から露光してもよい。

【0062】活性光線の光源としては、例えば、カーボンアーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光灯、タンダステンランプ、可視光レーザー等が好ましく用いられる。これらの光源を用いてフォトマスクを介したパターン露光や走査による直接描画などにより画像状に活性光線が照射される。露光時の光量は、通常、10〜1000mJ/cm²が好適であり、20〜500mJ/cm²がより好ましい。

【0063】続いて未露光部を除去する現像工程により、画像に対応した硬化膜の着色画像パターンを得ることができる。この際、支持体を付けたまま露光した場合には、支持体を剥離したのち、現像を行う。現像方法としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等の無機アルカリや、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロキシライド、トリエチルアミン、n-ブチルアミン等の有機塩基や塩を含む水溶液を吹きつけるか、水溶液に浸漬するなどの方法が挙げられる。水溶液中の無機アルカリ、有機塩基又は塩の濃度は0.01〜10重量%が好ましく、0.1〜5重量%がより好ましい。

【0064】現像後、更に、着色画像パターンを高圧水銀灯等を用いて0.5〜5J/cm²の光量を後露光すると、画像パターンはより強固になり好ましい。

【0065】本発明のカラーフィルターの製造法では、上記の基板上への着色画像の形成工程を、異なった複数の色について繰り返して行い、複数の異なった色の画素を形成する。

【0066】液晶表示素子に用いるカラーフィルターの作製法を例示すると、ガラス基板上に本発明の着色画像形成材料と有機溶剤を含む感光液又は感光性エレメントを用いて、前記した方法を繰り返して行うことにより、赤、緑、青等の着色画素を形成したのち、この着色画素

間のすき間に、黒色の着色画像をブラックマトリックスとして形成する方法や、先にクロム蒸着や黒色の着色画像等によりブラックマトリックスを形成後、上記と同様に、赤、緑、青等の着色画素を形成してカラーフィルターを作製する方法などがある。

【0067】

【実施例】以下、本発明の実施例及びその比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0068】樹脂の合成例1

メチルメタクリレート42g、ブチルアクリレート33g、アクリル酸25g及びアゾビスイソブチロニトリル2gからなる混合液を、窒素ガス雰囲気下で110℃に保温したプロピレングリコールモノメチルエーテル90g中に2時間かけて滴下した。滴下後、攪拌しながら3時間保温し、その後、アゾビスジメチルバレロニトリル1g及びプロピレングリコールモノメチルエーテル12gからなる混合液を20分間かけて滴下し、さらに攪拌しながら4時間保温して、高酸価アクリル樹脂（酸価193）溶液を得た。

【0069】次に、この溶液にグリシジルメタクリレート24g、ハイドロキノン0.1g及びテトラエチルアンモニウムブロマイド0.8gを加えて空気を吹き込みながら105℃で6時間反応させて、光重合性不飽和基を有する樹脂溶液を得た。樹脂の酸価は88、重量平均分子量は45,000であった。樹脂溶液の固形分は55重量%であった。

【0070】実施例1

(a)成分として、前記の合成例1で得られた樹脂溶液73g（固形分40g）、(b)成分として、カラーインデックス名で、ピグメントレッド177を25g及びピグメントイエロー139を5gをプロピレングリコールモノメチルエーテル167gに加え、これをビーズミルを用いて2時間分散した。この分散液200gに、上記の樹脂溶液24g（固形分13g）、(c)成分としてトリメチロールプロパントリアクリレート27g、(d)成分としてベンゾフェノン6g、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン2g、(e)成分として、 γ -メタクリロキシプロピルトリメチルメトキシシラン（東レ・ダウコーニングシリコン（株）製、商品名SZ-6030）1.5g及びジメチルジメトキシシラン（東レ・ダウコーニングシリコン（株）製、商品名AY43-004）1.5g、並びにプロピレングリコールモノメチルエーテル280gを加えて混合し、本発明の感光液を得た。

【0071】この感光液を、ガラス基板（コーニング社製、商品名7059）上にスピンコート法により塗布し、更に80℃、5分の乾燥を行い、膜厚2.0 μ mの膜を形成した。

【0072】得られた膜に、ネガマスクを通して超高压

水銀灯により、画像状に150mJ/cm²の露光を行い、次いで、トリエタノールアミンを6重量%含む水溶液により現像を行った。得られた赤色の画像パターンについて、評価結果を表1に示す。

【0073】実施例2

(a)成分として、前記の合成例1で得られた樹脂溶液110g（固形分60g）、(b)成分として、カラーインデックス名で、ピグメントグリーン36を22g及びピグメントイエロー83を8gをプロピレングリコールモノメチルエーテル200gに加え、これをビーズミルを用いて2時間分散した。この分散液220gに、(c)成分としてペンタエリスリトールテトラアクリレート35g、(d)成分としてベンゾフェノン6g、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン3g、(e)成分として、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニングシリコン（株）製、商品名SZ-6030）0.5g及びジメチルジメトキシシラン（東レ・ダウコーニングシリコン（株）製、商品名AY43-004）0.7g、並びにプロピレングリコールモノメチルエーテル125gを加えて混合し、本発明の感光液を得た。

【0074】この感光液を実施例1と同様にガラス基板上に塗布、乾燥し、膜厚2.0 μ mの膜を形成した。

【0075】得られた膜に、実施例1と同様な方法及び条件で露光、現像を行った。得られた緑色の画像パターンについて、評価結果を表1に示す。

【0076】実施例3

(a)成分として、前記の合成例1で得られた樹脂溶液36g（固形分20g）、(b)成分として、カラーインデックス名で、ピグメントブルー15:6を24g及びピグメントバイオレット23を1gをプロピレングリコールモノメチルエーテル200gに加え、これをビーズミルを用いて2時間分散した。この分散液140gに、上記の樹脂溶液70g（固形分38.5g）、(c)成分として1,4-ブタンジオールジアクリレート35g、(d)成分としてベンゾフェノン6g、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン2g、(e)成分として、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニングシリコン（株）製、商品名SZ-6030）3.0g及びトリメチルメトキシシラン（東レ・ダウコーニングシリコン（株）製、商品名AY43-004）2.0g、並びにプロピレングリコールモノメチルエーテル230gを加えて混合し、本発明の感光液を得た。

【0077】この感光液を、実施例1と同様にガラス基板上に塗布、乾燥し、膜厚2.0 μ mの膜を形成した。

【0078】得られた膜に、実施例1と同様な方法及び条件で露光及び現像を行った。得られた青色の画像パターンについて、評価結果を表1に示す。

【0079】実施例4

実施例1で得られた感光液を、厚さ $6\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム上に、グラビアコート法により塗布し、 100°C 、2分の乾燥により、膜厚 $2.0\mu\text{m}$ の着色画像形成材料を含む層を形成し、その上に厚さ $40\mu\text{m}$ のポリエチレンフィルムで被覆して感光性エレメントを得た。

【0080】得られた感光性エレメントからポリエチレンフィルムを剥がした後、実施例1で用いたものと同様のガラス基板上に、ラミネートした。ラミネート条件は、ガラス基板温度 40°C 、ラミネートロール温度 110°C 、ラミネート圧力 $3.5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、ラミネート速度 $1.5\text{m}/\text{min}$ で行った。

【0081】次に、ネガマスクを通して、ポリエチレンテレフタレートフィルム上から超高圧水銀灯により画像状に $60\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光を行い、次いで、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、実施例1と同様な方法及び条件で現像を行った。得られた赤色の画像パターンについて、評価をした。

【0082】実施例5

クロム蒸着によりブラックマトリックスを形成した実施例1で用いたガラス基板上に、実施例1と同様な方法及び条件で赤色の画像パターンを形成した後、 150°C で10分間の後加熱を行った。次いで、その基板を用いて、実施例2と同様な方法及び条件で、赤色画像パターンの隣に緑色の画像パターンを形成した。その後、 150°C で10分間の後加熱を行った。次いで、その基板を用いて、実施例3と同様な方法及び条件で、緑色画像パターンの隣に青色の画像パターンを形成した。その後、 150°C で10分間の後加熱を行った。以上により、1つの画素が、 $30\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ の赤、緑及び青色の三色からなるモザイク状に画素が並んだカラーフィルターを作製した。

【0083】実施例6

クロム蒸着によりブラックマトリックスを形成した実施例1で用いたガラス基板上に、実施例4と同様な方法及び条件で赤色の画像パターンを形成した後、 150°C で

10分間の後加熱を行った。次いで実施例2で得られた感光液を用いて、実施例4と同様な方法及び条件で、感光性エレメントを作製した。この感光性エレメントを上記の基板上に実施例4と同様な方法及び条件でラミネートし、さらに露光を行い、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、実施例1と同様な方法及び条件で現像を行い、赤色画像パターンの隣に緑色の画像パターンを形成した。その後、 150°C で10分間の後加熱を行った。次いで、実施例3で得られた感光液を用いて、実施例4と同様な方法及び条件で、感光性エレメントを作製した。この感光性エレメントを上記の基板上に実施例4と同様な方法及び条件でラミネートし、さらに露光を行い、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、実施例1と同様な方法及び条件で現像を行い、緑色画像パターンの隣に青色の画像パターンを形成した。その後、 150°C で10分間の後加熱を行った。以上により、1つの画素が、 $30\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ の赤、緑及び青色の三色からなるモザイク状に画素が並んだカラーフィルターを作製した。

【0084】比較例1

実施例1の中で(e)成分を用いない以外は、実施例1と同様な組成及び方法、条件で感光液を得た。

【0085】この感光液を用いて、実施例1と同様な方法及び条件で膜厚 $2.0\mu\text{m}$ の膜を形成し、更に露光及び現像を行った。結果を表1に示す。

【0086】比較例2

実施例1の中で(e)成分の特定のシランカップリング剤を併用する代わりに、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越シリコン(株)製、商品名KBM-503)を単独で 3g 用いる以外は、実施例1と同様な組成及び方法、条件で感光液を得た。

【0087】この感光液を用いて、実施例1と同様な方法及び条件で膜厚 $2.0\mu\text{m}$ の膜を形成し、更に、露光及び現像を行った。結果を表1に示す。

【0088】

【表1】

	膜の 密着性 ¹⁾	感光性			
		露光時の湿度：40% RH		露光時の湿度：80% RH	
		光感度 ²⁾ (段)	解像度(μm)	光感度 ²⁾ (段)	解像度(μm)
実施例1	100/100	6	15	6	20
実施例2	100/100	7	15	7	20
実施例3	100/100	8	15	8	20
比較例1	0/100	1未満	画像パターンが剥離し測定不能	1未満	画像パターンが剥離し測定不能
比較例2	50/100	3	100	1未満	同上

1) カッターにより 1mm 角のます目 100 個を形成し、セロテープによる引き剥がしテストを行い、剥離せずに残ったます目の数で密着性を評価

2) 光学密度 0.05 を1段目とし、1段ごとに光学密度が 0.15 ずつ増加する21段のST(ステップアップレット)を用いて評価

表1から、本発明における(e)成分の密着性を向上する物質であるシランカップリング剤を全く加えない場合(比較例1)、膜の密着性は極めて悪く、そのために、現像時に画像パターンが剥離し、画像が得られないことが分かる。

【0089】また、シランカップリング剤を単独で加えた場合(比較例2)、膜の密着性は比較例1に比べて向上するが完全ではない。そのために、現像により得られた画像パターンは細線が剥離し、広い巾の画像パターンのみが残存するため、解像度が低い結果になった。また、高湿下で露光を行った場合には、画像パターンはすべて剥離し、画像が得られないことが分かった。

【0090】それに対し、本発明の範囲内で、(e)成分の特定のシランカップリング剤を組み合わせ使用した実施例1、2及び3の場合は、膜の密着性を大幅に向上させることができ、光感度、高解像度の画像パターンを得ることができる。また、比較例2の場合と異なり、高

湿下でも感光性の低下は見られなかった。

【0091】一方、実施例4に示した感光性エレメントを用いた場合には、光感度がより向上し、60mJ/cm²の露光量でも、実施例1の場合と同様な光感度と解像度を示した。

【0092】このように従来になく特性良好な着色画像形成材料を用いて作製したカラーフィルター(実施例5及び6)は、いずれも消偏性が500以上と光学特性に優れ、画像表示素子として有効であることを確認した。

【0093】

【発明の効果】本発明のカラーフィルターの製造法は、基板への密着性を著しく向上させ、しかも、露光時の環境に影響を受けず、良好な感光性を維持できる優れたカラーフィルターを製造できる。

【0094】また、本発明のカラーフィルターの製造法により製造したカラーフィルターは、光学特性の優れた画像表示素子として用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 木村 陽一
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井事業所内
(72)発明者 横地 精吾
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井事業所内

(72)発明者 岡崎 哲也
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井事業所内
(72)発明者 春原 聖司
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井事業所内
Fターム(参考) 2H025 AB13 BC14 BC34 BC43 BC82
CA00 CB43 CC03 CC06 CC12
2H048 AA06 AA12 BA02 BA45 BA48
BB42